

## Stripping liquor for photoresist and photoresist stripping method therewith

**Publication number:** CN1402090

**Publication date:** 2003-03-12

**Inventor:** SHIGESHI YOKOI (JP); KAZUMASA WAKIYA (JP)

**Applicant:** TOKYO APPLIED CHEMICAL INDUSTRIES (JP)

**Classification:**

- International: C23F11/00; G03F7/42; H01L21/027; H01L21/304;  
H01L21/311; H01L21/3213; C23F11/00; G03F7/42;  
H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/42

- european: G03F7/42L2; G03F7/42L4

**Application number:** CN20021028219 20020802

**Priority number(s):** JP20010235884 20010803; JP20010392290 20011225

**Also published as:**



US2003114014 (A1)

JP2003114539 (A)

CN1244023C (C)

**Report a data error here**

Abstract not available for CN1402090

Abstract of corresponding document: **US2003114014**

A photoresist stripping solution which comprises (a) a salt of hydrofluoric acid with a base free from metal ions, (b) a water-soluble organic solvent, (c) a mercapto group containing corrosion inhibitor, and (d) water, and a method of stripping photoresists with the use of the same are disclosed. In case of using ammonium fluoride as component (a), the photoresist stripping solution may further contain (e) a salt of hydrofluoric acid with a quaternary ammonium hydroxide, such as tetramethylammonium hydroxide, tetrapropylammonium hydroxide, etc., and/or an alkanolamine. The photoresist stripping solution of the present invention has an excellent effect of protecting both Al- and Cu-based metal wiring conductors from corrosion, of efficiently stripping photoresist films and post-ashing residues, and is free from the precipitation of the corrosion inhibitor.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.<sup>7</sup>  
G03F 7/42



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02128219.6

[43] 公开日 2003 年 3 月 12 日

[11] 公开号 CN 1402090A

[22] 申请日 2002.8.2 [21] 申请号 02128219.6

[30] 优先权

[32] 2001.8.3 [33] JP [31] 235884/2001

[32] 2001.12.25 [33] JP [31] 392290/2001

[71] 申请人 东京应化工业株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 横井滋 胁屋和正

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司

代理人 吴磊

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 光刻胶用剥离液和使用该剥离液的光刻胶剥离方法

[57] 摘要

含有(a)氢氟酸和不含金属离子的碱形成的盐；(b)水溶性有机溶剂；(c)含有巯基的防腐蚀剂；和(d)水的光刻胶用剥离液，以及使用该剥离液的光刻胶剥离方法。使用氟化铵为(a)成分时，可以再加入(e)氢氟酸和特定的季胺氢氧化物(如氢氧化四甲基铵、氢氧化四丙基铵等)和/或烷醇胺形成的盐。本发明的光刻胶用剥离液对Al、Cu二种金属布线的防腐蚀性优良，且对于光刻胶膜和灰化后的残渣物的剥离性优良，通常不发生防腐蚀剂的析出。

ISSN 1008-4274

1. 光刻胶用剥离液, 该剥离液含有: (a) 氢氟酸和不含金属离子的碱形成的盐; (b) 水溶性有机溶剂; (c) 含有巯基的防腐蚀剂; 5 和 (d) 水。

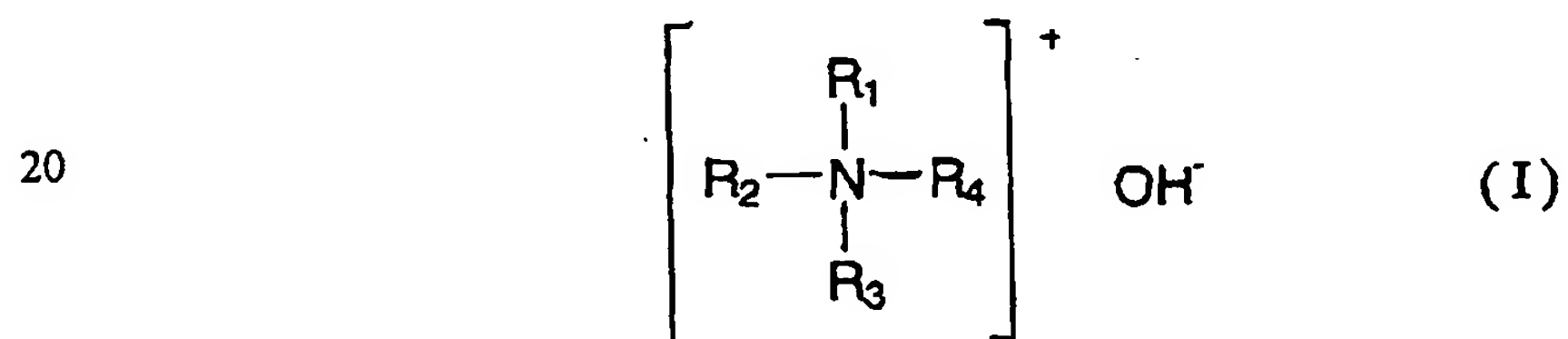
2. 权利要求 1 记载的光刻胶用剥离液, 其中 (a) 成分为氟化铵。

3. 权利要求 1 记载的光刻胶用剥离液, 其中 (b) 成分是从二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、和二甲基亚砷中选出的至少一种。

4. 权利要求 1 记载的光刻胶用剥离液, 其中 (c) 成分是在结合 10 在巯基的碳原子的 $\alpha$ 、 $\beta$ 位的至少一处具有羟基和/或羧基的结构化合物。

5. 权利要求 1 记载的光刻胶用剥离液, 其中 (c) 成分是选自如下化合物中的至少一种: 1-硫代丙三醇、3-(2-氨基苯基硫代)-2-羟基丙基硫醇、3-(2-羟乙基硫代)-2-羟基丙基硫醇、2- 15 巯基丙酸和 3-巯基丙酸。

6. 权利要求 1 中记载的光刻胶用剥离液, 其中除上述 (a) - (d) 成分之外, 还含有 (e) 由氢氟酸和下述通式 (I) 表示的季铵氢氧化物和/或烷醇胺形成的盐, 条件是 (a) 成分是氟化铵,



式中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  分别独立地表示碳原子数 1-4 的烷基或羟烷基。

7. 权利要求 6 记载的光刻胶用剥离液, 其中 (a) 成分和 (e) 成分的配合比例 (a) 成分: (e) 成分 = 2: 8-8: 2 (质量比)。

8. 光刻胶的剥离方法, 该方法包括, 在基板上形成光刻胶图案, 以该光刻胶图案为掩模蚀刻基板后, 使用权利要求 1-7 任一项的光刻胶用剥离液, 从基板剥离光刻胶图案。

9. 光刻胶的剥离方法，该方法包括，在基板上形成光刻胶图案，以该光刻胶图案为掩模蚀刻基板，将光刻胶图案进行等离子体灰化，之后用权利要求 1-7 任一项的光刻胶用剥离液从基板剥离等离子体灰化后的残渣物。

5 10. 权利要求 8 或 9 记载的光刻胶剥离方法，其中在基板上至少具有 Al 布线、Cu 布线中的任意一种金属布线。

11. 权利要求 8 或 9 中记载的光刻胶剥离方法，其中在基板上至少具有 Si 类的层间膜。

## 光刻胶用剥离液和使用该剥离液的光刻胶剥离方法

## 5 技术领域

本发明涉及光刻胶用剥离液和使用该剥离液的光刻胶剥离方法。具体而言，本发明涉及对于 Al 和 Cu 布线以及其他金属布线的防腐蚀性优良的，同时光刻胶膜和灰化残渣物的剥离性优良的光刻胶用剥离液和使用该剥离液的光刻胶剥离方法。本发明优选适用于制造 IC 或 LSI 等半导体元件或液晶板元件。

## 背景技术

IC 或 LSI 等半导体元件或液晶板元件的制造方法是，在硅片等基板上用 CVD 蒸镀法等形成导电性金属膜或  $\text{SiO}_2$  膜等绝缘膜，再在该膜上均匀涂布光刻胶，将其进行选择性的曝光、显象处理，形成光刻胶图案，以该图案为掩模，选择性地蚀刻上述 CVD 蒸镀的导电性金属膜或绝缘膜，形成微细回路，之后用剥离液除去不必要的光刻胶层。在除去该不必要的光刻胶层时，从安全性、剥离性等方面考虑，一直以来使用的是各种有机类的剥离液。

作为上述 CVD 蒸镀的金属膜，使用铝 (Al)、铝-硅 (Al-Si)、铝-铜 (Al-Cu)、铝-硅-铜 (Al-Si-Cu) 等铝合金 (Al 合金)；钛 (Ti)；氮化钛 (TiN)、钨钛 (TiW) 等钛合金 (Ti 合金)；钽 (Ta)、氮化钽 (TaN)、钨 (W)、氮化钨 (WN)、铜 (Cu) 等，在基板上形成单层-多层。特别是近年来，有 Al、Al 合金等 Al 布线的器件和 Cu 布线的器件二者同时存在的情况，所以迫切希望用一种光刻胶用剥离液就可以防止这二种设备的金属布线的腐蚀。

另外，随着近年来的集成电路的高密度化，可以进行高密度微细蚀刻的干蚀刻正在成为主流。在除去蚀刻后不必要的光刻胶层时，进行等离子体灰化。通过进行这些蚀刻、灰化处理，在图案的侧部或底

部等处改性膜残留物以侧壁的形式呈角形残存,或附着残存由其他成分由来的残渣物。另外,在具有 Si 类的绝缘膜 (SiN 膜、SiO<sub>2</sub>膜等) 或低介电体膜 (SOG 膜等) 等 Si 类层间膜的基板上形成图案时,在图案孔的开口部的外周形成 Si 类淀积残渣物。进而发生由金属膜的蚀刻产生的金属淀积。如果不能完全除去产生的各种残渣物,则会导致半导体制造的合格率的低下。

特别是最近,要求基板更高集成化、高密度化,所以蚀刻和灰化的条件也更加苛刻,相应地对于金属布线的防腐蚀性、残渣物的剥离性等的要求也比以前显著提高了。

在这种情况下,作为可以满足上述各要求的光刻胶或灰化后的残渣物的剥离液,一直以来使用的是以胺为主成份的物质或以氢氟酸为主成份的物质。其中,以氢氟酸为主成份的物质在灰化后的残渣物剥离性方面特别优良。

以氢氟酸为主成份的剥离液,例如提出了含有氢氟酸和不含金属的碱形成的盐、水溶性有机溶剂、水以及根据需要含有的防腐蚀剂的 pH 为 5-8 的光刻胶用剥离液组合物 (特开平 9-197681 号公报), 含有季铵盐、氟化合物、水溶性有机溶剂的半导体装置洗涤剂 (特开平 7-201794 号公报) 等。

但是,特开平 9-197681 号公报的光刻胶用剥离液组合物,在剥离性、防腐蚀性方面虽然对于使用 Al 布线的半导体设备具有一定的效果,对于使用 Cu 布线的设备在防腐蚀方面还无法得到充分的效果。

特开平 7-201794 号公报的洗涤剂中,作为季铵盐例举了四甲基胺甲酸盐、三甲基 (2-羟乙基) 铵盐,但当使用这些物质时,虽然可以在一定程度上减轻 Cu 布线的腐蚀,在 Cu 类金属淀积 (残渣物) 的剥离性方面并不充分。

还提出了为抑制 Cu 布线的腐蚀而配合添加了含硫类的防腐蚀剂的洗涤剂 (特开 2000-273663 号公报),但是在使用该公报记载的洗涤剂时,对 Cu 类金属淀积 (残渣物) 的剥离性并不充分。

由此可知,到目前为止还没有一种能够同时充分满足剥离性和防



止金属腐蚀这两方面要求的光刻胶用剥离液。其原因是，在光刻胶用剥离液中，剥离性能和抑制腐蚀性能存在一种折衷选择的关系，重视一方面就势必牺牲另一方面的性能。特别是在现在的超微细化加工中，对于光刻胶膜和灰化后的残渣物的剥离性的要求比以前要高许多，因此要求有更高的对金属布线的防腐蚀效果。特别是最近，出现了使用 Al 布线（Al、Al 合金等以 Al 为主成份的金属布线）和使用 Cu 布线（以 Cu 为主成份的金属布线）的两种器件，所以希望开发这样一种剥离液，即对这两种设备来说只用一种剥离液就可以满足防腐蚀的要求，且对设备上存在的其他金属也能有效地防腐蚀，在光刻胶和灰化后残渣物的剥离效果、金属布线的防腐蚀效果方面可以进一步提高。

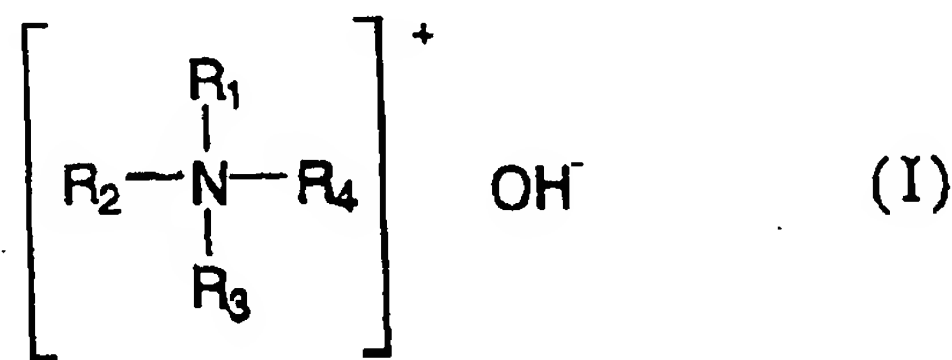
### 发明内容

本发明鉴于上述存在的问题，提供了一种光刻胶用剥离液以及使用该剥离液的光刻胶剥离方法，该剥离液在最近用于形成微细化、多层化的半导体、液晶显示元件的光刻法技术中，对于 Al 和 Cu 布线、或其他任何金属都不发生腐蚀，而且在光刻胶膜和灰化后的残渣物的剥离性方面也很优良。

为解决上述课题，本发明提供了具有如下组成的光刻胶用剥离液，该剥离液含有：（a）氢氟酸和不含金属离子的碱形成的盐；（b）水溶性有机溶剂；（c）含有巯基的防腐蚀剂；（d）水。

本发明还提供一种光刻胶用剥离液，其中除上述（a）-（d）成分（其中（a）成分为氟化铵）之外，还含有（e）由氢氟酸和下述通式（I）表示的季铵氢氧化物和/或烷醇胺形成的盐。

25



式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  分别独立地表示碳原子数 1-4 的烷基或羟烷基。

基。

本发明还提供一种光刻胶的剥离方法，该方法包括，在基板上形成光刻胶图案，以该光刻胶图案为掩模蚀刻基板后，使用上述光刻胶用剥离液，从基板剥离光刻胶图案。

- 5 本发明还提供一种光刻胶的剥离方法，该方法包括，在基板上形成光刻胶图案，以该光刻胶图案为掩模蚀刻基板，将光刻胶图案进行等离子体灰化，之后用上述光刻胶用剥离液从基板剥离等离子体灰化后的残渣物。

## 10 发明的详细说明

以下详细说明本发明。

- 本发明中的(a)成分是氢氟酸和不含金属离子的碱形成的盐。其中，作为不含金属离子的碱，优选使用羟基胺类，伯、仲或叔脂肪族胺，脂环胺，芳香族胺，杂环胺等有机胺，氨水，低级烷基季铵氢氧化物等。

15 作为羟基胺类，具体有羟基胺( $\text{NH}_2\text{OH}$ )、N-甲基羟基胺、N，N-二甲基羟基胺、N，N-二乙基羟基胺等。

作为脂肪族伯胺，具体有单乙醇胺、乙二胺、2-(2-氨基乙基氨基)乙醇等。

- 20 作为脂肪族仲胺，具体有二乙醇胺、N-甲基氨基乙醇、二丙胺、2-乙基氨基乙醇等。

作为脂肪族叔胺，具体有二甲基氨基乙醇、乙基二乙醇胺等。

作为脂环式胺，具体例如有环己基胺、二环己基胺等。

作为芳香族胺，具体例如有苄基胺、二苄基胺、N-甲基苄基胺等。

- 25 作为杂环胺，具体例如有吡咯、吡咯烷、吡咯烷酮、吡啶、吗啉、吡嗪、哌啶、N-羟乙基哌啶、恶唑、噻唑等。

作为低级烷基季铵氢氧化物，具体例如有氢氧化四甲基铵(=TMAH)、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化三甲基乙基铵、氢氧化(2-羟乙基)三甲基铵、氢氧化(2-羟乙基)三乙基铵、氢



氧化(2-羟乙基)三丙基铵、氢氧化(1-羟丙基)三甲基铵等。

在这些碱中,从容易得到和安全性高等方面考虑,优选氨水、单乙醇胺、N-甲基氨基乙醇、氢氧化四甲基铵、氢氧化(2-羟乙基)三甲基铵。

5 可以只使用一种不含金属离子的碱,或2种以上组合使用。

这些不含金属离子的碱和氢氟酸形成的盐,可以通过在市售氢氟酸的50-60%的氢氟酸溶液中添加不含金属离子的碱而制得。作为这样的盐,最优选使用氟化铵( $\text{NH}_4\text{F}$ )。可以使用1种或2种以上的(a)成分。

10 在本发明的剥离液中,(a)成分的配合量优选为0.1-10质量%,特别优选为0.2-3质量%。(a)成分的配合量如果过多,则有容易产生Cu布线的腐蚀的倾向,另一方面,如果配合量过少,则剥离性能容易低下。

(b)成分是水溶性的有机溶剂,可以使用现有惯用的物质。作为  
15 这种水溶性的有机溶剂,可以是水或与其他配合成分有混合性的有机溶剂,具体有二甲亚砷等亚砷类;二甲基砷、二乙基砷、二(2-羟乙基)砷、四亚甲基砷等砷类;N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二乙基乙酰胺等酰胺类;N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-丙基-2-吡咯烷酮、N-羟甲基-2-吡咯烷酮、N-羟乙基-2-吡咯烷酮等内酰胺类;1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二乙基-2-咪唑啉酮、1,3-二异丙基-2-咪唑啉酮等咪唑啉酮类;乙二醇、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、二甘醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、二甘醇单丁基醚、丙二醇单  
20 甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚等多元醇类及其衍生物等。其中,优选二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷,从剥离处理后是否容易操作方面考虑,最优选二甲基甲酰胺。可以使用1种或2种以上的(b)成分。

(b)成分的配合量在本发明的剥离液中优选为30-80质量%,

更优选 40-75 质量%。(b) 成分的配合量如果过多, 则剥离性能低下, 如果过少, 则容易发生对各种金属的腐蚀。

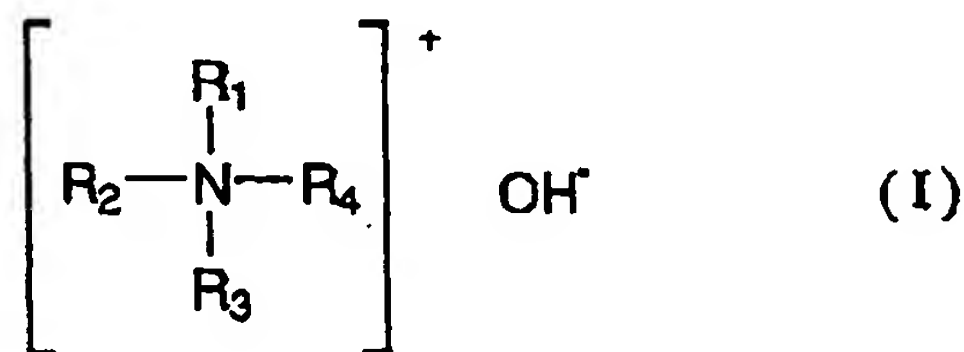
作为 (c) 成分的含有巯基的防腐蚀剂, 只要是对于用于布线的金属原子, 特别是对于 Al 布线或 Cu 布线可以防止腐蚀的物质即可, 没有特别限制, 但优选在巯基上结合的碳原子的  $\alpha$  位、 $\beta$  位的至少一处具有羟基和/或羧基的化合物。作为这类化合物, 具体有 1-硫代丙三醇、3-(2-氨基苯基硫代)-2-羟基丙基硫醇、3-(2-羟基乙基硫代)-2-羟基丙基硫醇、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸等。其中特别优选使用 1-硫代丙三醇。通过使用 (c) 成分作为防腐蚀剂, 可以得到优良的 Al、Cu 布线的防腐蚀性, 同时还可以事先防止防腐蚀剂的析出。

可以使用 1 种或 2 种以上的 (c) 成分。(c) 成分的配合量在本发明的剥离液中优选为 0.1-10 质量%, 特别优选为 0.2-5 质量%。

(c) 成分的配合量如果过少, 则无法有效地防止对于 Cu 布线的腐蚀。

作为 (d) 成分的水, 在本发明的剥离液的其他成分中必然含有, 但为了调整含量还必须进一步加入。(d) 成分的配合量是本发明剥离液中含有的其他成分的合计配合量的余量。

在本发明中, 仅在使用氟化铵为 (a) 成分的情况下, 在 (a)-(d) 成分之外另外加入 (e) 氢氟酸和下述通式 (I) 表示的季铵氢氧化物和/或烷醇胺形成的盐。



式中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  分别独立地表示碳原子数 1-4 的烷基或羟烷基。

通过进一步配合 (e) 成分, 可以将对 Cu 的损伤抑制到很低, 并且可以进一步提高剥离性。

作为上述通式 (I) 表示的季铵氢氧化物, 具体有氢氧化四甲基铵

(=TMAH)、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四丁基铵、  
 氢氧化一甲基三丙基铵、氢氧化三甲基乙基铵、氢氧化(2-羟乙基)  
 三甲基铵、氢氧化(2-羟乙基)三乙基铵、氢氧化(2-羟乙基)三  
 丙基铵、氢氧化(1-羟丙基)三甲基铵等。其中从容易得到和安全  
 5 性好等方面考虑,优选TMAH、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢  
 氧化四丁基铵、氢氧化一甲基三丙基铵、氢氧化(2-羟乙基)三甲  
 基铵等。

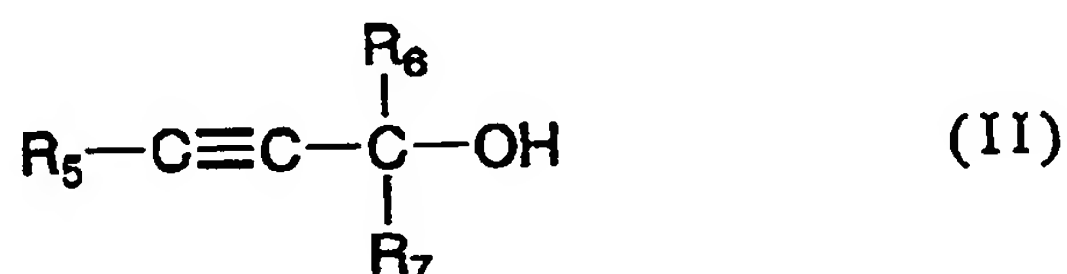
作为上述的烷醇胺,例如有单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、2-  
 (2-氨基乙氧基)乙醇、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇  
 10 胺、N,N-二丁基乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-丁  
 基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇  
 胺等。其中,从对Cu布线的防腐蚀性方面考虑,特别优选N-甲基乙  
 醇胺。

可以使用1种或2种以上的(e)成分。配合(e)成分时,其配  
 15 合量在本发明的剥离液中优选为0.1-10质量%,特别优选为0.2-3  
 质量%。(e)成分的配合量如果过多,则有容易产生Al布线的腐蚀  
 的倾向。

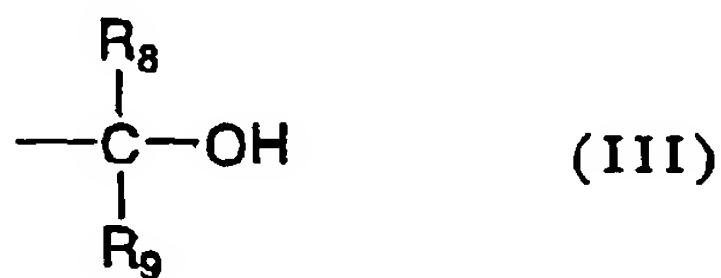
本发明中,配合(e)成分时,作为(a)成分的氟化铵和(e)成  
 分的配合比例优选为,氟化铵:(e)成分=2:8-8:2(质量比),  
 20 更优选为3:7-7:3。氟化铵和(e)成分的配比在上述范围内可以  
 有效防止金属布线的腐蚀。氟化铵的配合比例如果超过上述范围,则  
 容易发生对Al类布线的腐蚀,另一方面,如果(e)成分的配比超出  
 上述范围,则容易发生对Cu类布线的腐蚀。

另外为提高渗透性,在本发明的剥离液中还可以添加作为任意成  
 25 分的、由炔醇和环氧化物形成的炔醇·环氧化物加成物。

作为上述的炔醇,优选使用下述通式(II)表示的化合物,



其中  $R_5$  表示氢原子或下式 (III) 表示的基团,

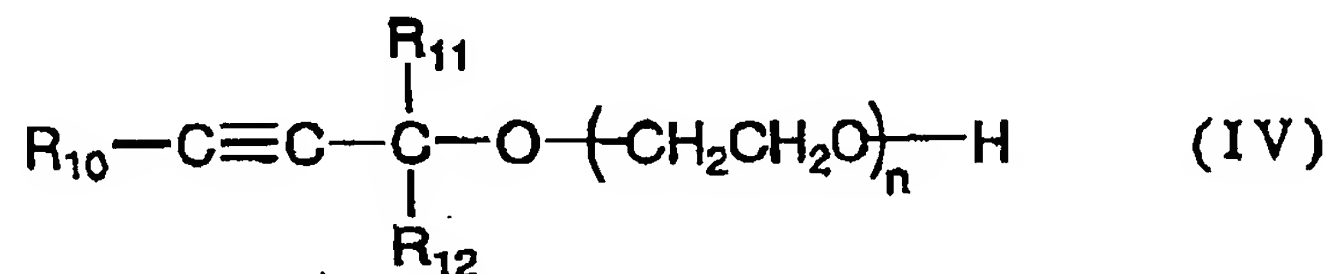


5 其中  $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  分别独立地表示氢原子、碳原子数 1-6 的烷基。

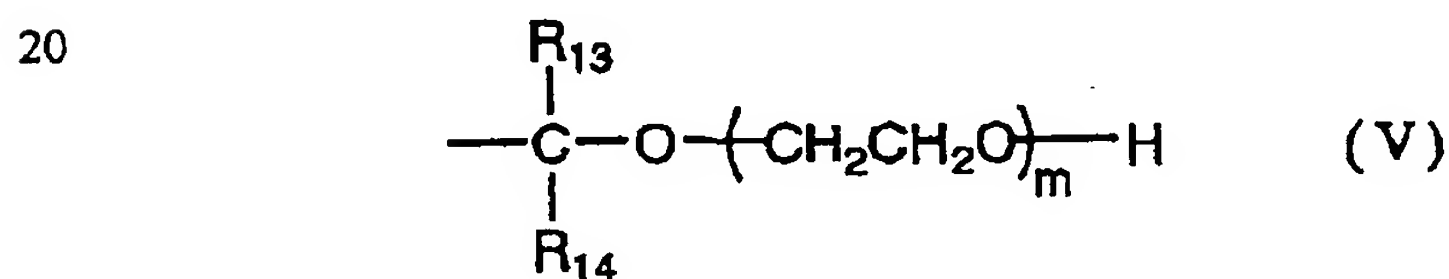
炔醇例如可以使用以商品名“萨非诺尔 (Surfynol)”、“奥尔芬 (Olfin)” (都是 Air Product and Chemicals Inc. 公司的产品) 销售的系列产品。其中从物性方面考虑最优选使用“萨非诺尔 104”、  
10 “萨非诺尔 82”或它们的混合物。其他也可以使用“奥尔芬 B”、“奥尔芬 P”、“奥尔芬 Y”等。

作为加成到炔醇上的环氧化物, 优选使用环氧乙烷、环氧丙烷或它们的混合物。

本发明中, 作为炔醇·环氧化物加成物, 优选使用通式 (IV) 表示  
15 的化合物,



其中,  $R_{10}$  是氢原子或下式 (V) 表示的基团,



$R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$  分别独立地表示氢原子、碳原子数 1-6 的烷基。

其中,  $(n+m)$  表示 1-30 的整数, 因环氧乙烷的加成数的不同,  
25 会使水中溶解性、表面张力等特性发生微妙的变化。

炔醇·环氧化物本身是公知的表面活性剂。市售产品有“萨非诺尔 (Surfynol)” (Air Product and Chemicals Inc. 公司生产) 系列、“阿塞齐诺尔 (Acetylenol)” (川研精细化学 (株) 制) 系列等, 适合在本发明中使用。考虑到因环氧乙烷的加成数的不同会导致溶解

性、表面张力等特性的变化,优选使用“萨非诺尔 440”(n+m=3.5)、“萨非诺尔 465”(n+m=10)、“萨非诺尔 485”(n+m=30)、“阿塞齐诺尔 EL”(n+m=4)、“阿塞齐诺尔 EH”(n+m=10),或它们的混合物。特别优选使用“阿塞齐诺尔 EL”和“阿塞齐诺尔 EH”的混合物。其中,特别优选使用“阿塞齐诺尔 EL”和“阿塞齐诺尔 EH”按 2: 8-4: 6(质量比)的比例混合的产物。

通过配合该炔醇·环氧化物加成物,可以提高剥离液自身的渗透性,提高润湿性。

在本发明的剥离液中配合炔醇·环氧化物加成物时,配合量优选为 0.05-5 质量%,特别优选为 0.1-2 质量%。如果高于上述的配合量范围,考虑到发生气泡,润湿性的提高达到饱和,即使添加更多也无法进一步提高效果,另一方面,如果低于上述范围,则难以得到所需要的充分的润湿效果。

为在短时间内进行剥离处理,本发明的剥离液中还可进一步配合酸性化合物。作为这种酸性化合物,有氢氟酸、醋酸、乙醇酸等。配合这些酸性化合物时,其配合量优选为 1 质量%左右以下。配合酸性化合物时,因为提高了 Si 类淀积物的剥离性,所以缩短了剥离处理时间,可以得到优良的 Si 类淀积物的剥离效果。

本发明的光刻胶用剥离液可以有效地用于以碱性水溶液显象的光刻胶(包括正型和负型光刻胶)。作为这种光刻胶,例如可以举出(i)含有萘醌二迭氮基化合物和酚醛树脂的正型光刻胶;(ii)含有因曝光产生酸的化合物、因酸导致分解而对碱性水溶液的溶解性增大的化合物、以及碱可溶性树脂的正型光刻胶;(iii)含有因曝光而产生酸的化合物、具有因酸导致分解而对碱性水溶液的溶解性增大的基团的碱可溶性树脂的正型光刻胶;以及(iv)含有因光而产生酸的化合物、交联剂和碱可溶性树脂的负型光刻胶等。但并不限于这些。

本发明的光刻胶用剥离液的使用方式为,形成由光刻法得到的光刻胶图案,以其为掩模选择性地蚀刻导电性金属膜或绝缘膜,形成微细回路后,分为以下 2 种情况:(1)剥离光刻胶图案;(2)以等离



子体灰化处理蚀刻工序后的光刻胶图案，剥离该等离子体灰化后的改性膜（光刻胶残渣）、金属淀积物等。

以前者的蚀刻工序后剥离光刻胶膜的情况为例，该光刻胶剥离方法包括以下工序：

- 5 (I) 在基板上设置光刻胶层的工序；
- (II) 选择性地曝光该光刻胶层的工序；
- (III) 显象曝光后的光刻胶层，设置光刻胶图案的工序；
- (IV) 以该光刻胶图案为掩模蚀刻该基板的工序；
- (V) 用上述本发明的光刻胶用剥离液从基板剥离蚀刻工序后的光
- 10 刻胶图案。

或者以后者的剥离等离子体灰化处理后的改性膜、金属淀积物等的情况为例，包括以下工序：

- (I) 在基板上设置光刻胶层的工序；
- (II) 选择性地曝光该光刻胶层的工序；
- 15 (III) 显象曝光后的光刻胶层，设置光刻胶图案的工序；
- (IV) 以该光刻胶图案为掩模蚀刻该基板的工序；
- (V) 等离子体灰化光刻胶图案的工序；
- (VI) 用上述本发明的光刻胶用剥离液从基板剥离等离子体灰化后的残渣物的工序。

20 本发明中，特别是在具有 Al 布线的基板上形成的光刻胶的剥离、和在具有 Cu 布线的基板上形成的光刻胶的剥离中，在光刻胶膜和灰化后残渣物（光刻胶改性膜、金属淀积等）的剥离性、金属布线基板的防腐蚀性方面都很优良。

作为金属布线，例如有铝（Al）；铝-硅（Al-Si）、铝-硅-铜（Al-Si-Cu）等铝合金（Al 合金）；纯钛（Ti）；氮化钛（TiN）、  
25 钛钨（TiW）等钛合金（Ti 合金）；铜（Cu）等，但并不限于此。

现有的剥离液在光刻胶和灰化后的残渣物二者的剥离性和 Al 布线器件和 Cu 布线器件二者的防腐蚀性方面难以两全，但本发明通过组合（a）-（d）成分，实现了这种两全的效果。进而，除（a）-（d）



成分((a)成分使用氟化铵)之外,配合添加成分(e),从而可以将对Cu的损伤抑制到很低,并进一步提高剥离性。

在上述后者的光刻胶剥离方法中,等离子体灰化后,在基板表面上残存、附着作为残渣物的光刻胶残渣(光刻胶改性膜)、金属膜蚀刻时发生的金属淀积物。使本发明的剥离液与这些残渣物接触,剥离去基板上的残渣物。等离子体灰化本来是除去光刻胶图案的方法,但由于等离子体灰化常常会导致光刻胶图案的一部分成为改性膜而残留,本发明在完全除去这种情况下的光刻胶改性膜方面是特别有效的。

10 光刻胶层的形成、曝光、显象和蚀刻处理都采用惯用的手段,没有特别限定。

在上述的(III)显象工序、(V)或(VI)的剥离工序之后,可以进行惯用的使用纯水或低级醇的喷洗处理和干燥处理。

15 剥离处理通常采用浸渍法、淋洗法、桨法等进行。剥离时间可以是能够剥离的充分的时间,无特别限定。

### 具体实施方式

以下用实施例进一步详细说明本发明,但本发明并不限于实施例的内容。另外,如无特别记载,配合量均以“质量%”表示。

#### 20 [处理 I]

以形成了 $\text{SiO}_2$ 的硅片为基板,在其上形成第一层的TiN层、第二层的Al-Si-Cu层、第三层的TiN层,再在其上用旋转器涂布正型光刻胶TDUR-P015PM(东京应化工业(株)制),在 $80^\circ\text{C}$ 下进行90秒的预焙烤,形成膜厚 $0.7\mu\text{m}$ 的光刻胶层。

25 将该光刻胶层用FPA3000EX3(佳能(株)制)通过掩模进行曝光后,在 $110^\circ\text{C}$ 下进行90秒的后焙烤,用2.38质量%的氢氧化四甲基铵(TMAH)水溶液进行显象,形成宽度400nm的线和空白的光刻胶图案。然后再进行干蚀刻处理、等离子体灰化处理。

#### [处理 II]

在硅片上设置 Cu 层,再在其上利用等离子体 CVD 形成  $\text{SiO}_2$  层,形成基板,用旋转器涂布正型光刻胶 TDUR-P015PM(东京应化工业(株)制),在  $80^\circ\text{C}$  下进行 90 秒钟的预焙烤,形成膜厚  $0.7\mu\text{m}$  的光刻胶层。

将该光刻胶层用 FPA3000EX(佳能(株)制)通过掩模曝光后,在  
5  $110^\circ\text{C}$  下进行 90 秒的后焙烤,用 2.38 质量%的氢氧化四甲基铵(TMAH)水溶液进行显象,形成直径 200nm 的园孔状图案。然后再进行干蚀刻处理、等离子体灰化处理。

#### 实施例 1-8、比较例 1-5

将经过上述处理 I 和 II 的基板浸渍在表 1 所示的光刻胶用剥离液  
10 中( $25^\circ\text{C}$ 、5 分钟),进行剥离处理。在实施例 8 中的浸渍时间为 1 分钟。剥离处理后,用纯水进行淋洗处理。用 SEM(扫描型电子显微镜)观察此时灰化后的残渣物的剥离性、金属布线的腐蚀状况和防腐蚀剂的析出状态,进行评价,结果示于表 2。

对于灰化后的残渣物的剥离性、金属布线的腐蚀状态、防腐蚀剂  
15 的析出状态如下进行评价。

对于灰化后残渣物剥离性的评价在处理步骤 II 中进行。对于金属布线的防腐蚀性的评价,在处理步骤 I 中主要是进行 Al 防腐蚀性的评价,在处理步骤 II 中主要是进行 Cu 防腐蚀性的评价。对于防腐蚀剂析出的评价主要在处理步骤 II 进行。

20 [灰化后的残渣物(Cu 类淀积物、Si 类淀积物)的剥离性]

◎: 完全剥离

○: 几乎完全剥离

△: 有少许残渣残留

×: 有很多残渣残留

25 [金属布线(Al、Cu)的防腐蚀性]

◎: 完全没有观察到腐蚀

○: 几乎观察不到有腐蚀

△: 稍有腐蚀发生

×: 发生腐蚀

[防腐蚀剂的析出状态]

◎：完全观察不到防腐蚀剂的析出

○：几乎观察不到防腐蚀剂的析出

△：稍有防腐蚀剂的析出发生

5 ×：析出防腐蚀剂

表 1

	光刻胶用剥离液 (质量%)					
	(a) 成分	(b) 成分	(c) 成分	(d) 成分	(e) 成分	其他成分
实施例 1	NH <sub>4</sub> F (0.5)	DMSO (70)	防腐剂 A (2)	水 (27.5)	—	—
实施例 2	NH <sub>4</sub> F (2)	DMSO (50)	防腐剂 B (1)	水 (47)	—	—
实施例 3	NH <sub>4</sub> F (1)	DMF (60)	防腐剂 C (1)	水 (37.5)	—	炔醇·环氧化物 加成物 (0.5)
实施例 4	NH <sub>4</sub> F (0.5)	DMSO (70)	防腐剂 D (1)	水 (28)	HF/TMAH (0.5)	—
实施例 5	NH <sub>4</sub> F (1.2)	DMSO (50)	防腐剂 E (0.5)	水 (45.5)	HF/TPAH (1.8)	炔醇·环氧化物 加成物 (1)
实施例 6	NH <sub>4</sub> F (0.6)	DMF (70)	防腐剂 A (1)	水 (28)	HF/TMAH (0.4)	—
实施例 7	NH <sub>4</sub> F (0.4)	NMP (70)	防腐剂 A (1)	水 (28)	HF/TMAH (0.6)	—
实施例 8	NH <sub>4</sub> F (0.5)	NMP (70)	防腐剂 A (1)	水 (27.7)	HF/TMAH (0.5)	乙酸 (0.3)
比较例 1	NH <sub>4</sub> F (2)	DMSO (60)	防腐剂 X (2)	水 (36)	—	—
比较例 2	NH <sub>4</sub> F (1)	DMSO (50)	防腐剂 Y (1)	水 (48)	—	—
比较例 3	NH <sub>4</sub> F (0.5)	DMSO (75)	防腐剂 Z (2)	水 (22.5)	—	—
比较例 4	NH <sub>4</sub> F (0.5)	DMSO (70)	防腐剂 X (1)	水 (28)	HF/TMAH (0.5)	—
比较例 5	NH <sub>4</sub> F (2)	DMSO (50)	防腐剂 X (0.5)	水 (46.5)	HF/TPAH (1)	—

表 1 中的各成分如下。

NH<sub>4</sub>F: 氟化铵

DMSO: 二甲基亚砷

DMF: 二甲基甲酰胺

5 NMP: N-甲基-2-吡咯烷酮

防腐蚀剂 A: 1-硫代丙三醇

防腐蚀剂 B: 3-(2-氨基苯基硫代)-2-羟丙基硫醇

防腐蚀剂 C: 3-(2-羟乙基硫代)-2-羟丙基硫醇

防腐蚀剂 D: 2-巯基丙酸

10 防腐蚀剂 E: 3-巯基丙酸

防腐蚀剂 X: 2, 2'-{[(4-甲基-1H-苯并三唑-1-基)甲基]  
亚氨基}双乙醇 (“IRGAMET 42”)

防腐蚀剂 Y: 1, 2, 3-苯三酚

防腐蚀剂 Z: 邻苯二酚

15 HF/TMAH: 氢氟酸 (HF) 和氢氧化四甲基铵 (TMAH) 形成的盐

HF/TPAH: 氢氟酸 (HF) 和氢氧化四丙基铵 (TPAH) 形成的盐

表 2

	灰化后残渣物的剥离性		金属布线的防腐蚀性		防腐蚀剂的析出状态
	Cu类淀积物	Si类淀积物	Cu布线	Al布线	
实施例 1	○	○	○	○	○
实施例 2	○	○	○	○	○
实施例 3	○	○	○	○	○
实施例 4	○	○	◎	○	○
实施例 5	○	○	◎	○	○
实施例 6	○	○	◎	○	○
实施例 7	○	○	◎	○	○
实施例 8	○	◎	◎	○	○
比较例 1	○	○	△	○	×
比较例 2	○	○	×	○	○
比较例 3	○	○	×	○	○
比较例 4	○	○	△	○	×
比较例 5	○	○	△	○	×

如上所述，本发明可以提供一种优良的光刻胶用剥离液，对 Al 和 Cu 布线或其他任何一种金属都不发生腐蚀，且对光刻胶膜和灰化后的残渣物的剥离性都很优良，不发生防腐蚀剂的析出。使用本发明的剥离液可以有效地防止对使用 Al 布线的设备、使用 Cu 布线的设备的腐蚀。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**